структурно-механических свойств: Автореф. дис. канд. техн. наук: 05.23.05 / Новосибирский инж.-строит. ин-т. – Новосибирск, 1972. – 24 с. **5.** *Мартынова В.М.* Физико-химические методы улучшения реологических и литейных свойств фаянсовых шликеров: Автореф. дис. канд. техн. наук: 05.17.11 / Харьковский политехн. ин-т. – Харьков, 1974. – 20 с. **6.** *Белостоцкая Н.С., Фурса Н.И.* Применение реологических методов для оценки качества фарфоровых литейных масс // Стекло и керамика. – 1982. – № 1. – С. 18 – 19. **7.** *Гальперина М.К., Колышкина Н.В.* Исследование реологических свойств глинистых шликеров // Труды института НИИстройкерамика. – 1983. – Вып. 53. – С. 5 – 16. **8.** *Фурса Н.И., Мосин Ю.М., Белостоцкая Н.С.* Оптимальная влажность литейных масс // Стекло и керамика. – 1982. – № 10. – С. 13 – 14. **9.** *Гальперина М.К.* Исследование процесса разжижения литейных шликеров // Труды института НИИстройкерамика. – 1957. – Юб. вып. – С. 77 – 82. **10.** *Овчаренко Ф.Д.* Взаимодействие воды с поверхностью глинистых минералов // Физико-химические основы керамики. – М.: Стройиздат, 1956. – С. 31 – 49. **11.** *Овчаренко Ф.Д.* Гидрофильность глин и глинистих минералов. – К.: Изд. АН УССР, 1961. – 291 с. **12.** *Овчаренко Ф.Д., Круглицкий Н.Н., Тарасевич Ю.И., Ничипоренко С.П.* Лиофильность и физико-химическая механика дисперсий глинистых минералов // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. – К.: Наукова думка. – 1968. – С. 3 – 13. **13.** *Сальник В.Г., Свідерський В.А., Черняк Л.П.* Вдосконалення складу шлікерних мас для виготовлення санітарної кераміки // Вісник НТУ “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2008. – № 10. – С. 127 – 134. **14.** *Высоцкая Н.И.* Интенсификация процесса получения санитарных керамических изделий на основе исследования структурно-механических свойств литейных масс: Автореф. дис … канд. техн. наук: 05.17.11 / ВНИИстром. – Красково, 1983. – 22 с.

Надійшла до редколегії 21.05.08

УДК 539.193:544.18

В.В. БОНДАР, ***М.Ф. ТЮПАЛО***, докт. хім. наук,
І.І. ЗАХАРОВ, докт. хім. наук,
І.М. ШАПОВАЛОВА, канд. техн. наук, ТІ СНУ ім. В. Даля,
Сєвєродонецьк, Україна.

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНИХ СТРУКТУР БІЯДЕРНИХ АКВАКОМПЛЕКСІВ ХРОМУ (III) І МАНГАНУ (II, III)

Квантово-хімічним методом функціонала щільності DFT/B3LYP з використанням базису LANL2DZ проведені розрахунки молекулярних структур біядерних аквакомплексів хрому (III) і марганцю (II,III). Запропоновано модель стабілізації біядерних аквакомплексів через сульфатний містковий ліганд. Для оцінки стабільності стану біядерних аквакомплексів хрому (III) і марганцю (II,III) с сульфатним містковим лігандом розраховані коливальні частоти.

By quantum-chemical method of density functional theory DFT/B3LYP with use of basis LANL2DZ the calculations of binuclear aqua-complexes molecular structures of chrome (III), manganese (II,III) are carried out. A stabilizing model of binuclear aqua-complexes through a sulfate bridge ligand is offered. Vibration frequencies have been calculated to evaluate of stability of the state of binuclear aqua-complexes of chrome (III), manganese (II,III) with sulfate bridge ligand.

Солі металів змінної валентності часто застосовують як каталізатори в реакціях рідкофазного окиснення органічних і неорганічних сполук озоном. Найбільш часто у сульфатнокислих середовищах використовують солі мангану (II), феруму (II), хрому (III) та їх суміші [1, 2]. Крім того, окиснення сполук тривалентного хрому озоном до шестивалентного має значення для утилізації хромвмісних твердих і рідких відходів.

Окиснення хрому (III) у водному розчині сульфатної кислоти озоном перебігає дуже повільно [3]. Така низька реакційна здатність хрому (III) в цій реакції може бути обумовлена, головним чином, тим, що на відміну від інших металів змінної валентності аквакомплекси $Cr(H_2O)_6^{3+}$ у реакції обміну лігандів надзвичайно інертні [4]. Тому солі хрому (III) в кислому середовищі окиснюються озоном з помітною швидкістю лише у присутності каталізаторів – солей металів змінної валентності, зокрема мангану (II) [3].

Враховуючи [4] ми передбачаємо, що в сульфатнокислотних розчинах окиснення аквакомплексів хрому (III) озоном у присутності достатньо лабільних аквакомплексів мангану (II) перебігає за внутрішньосферним механізмом з утворенням проміжного біядерного комплексу через сульфатний мостиковий ліганд:

$$Cr(H_2O)_6^{3+} + Mn(H_2O)_6^{2+} \xrightarrow{H_2SO_4} (H_2O)_5Cr^{3+}-SO_4^{2-}-Mn^{2+}(H_2O)_5 + 2H_2O + 2H^+,$$

у якому при заміщенні води в координаційній сфері мангану на озон може здійснюватися двоелектронне окиснення хрому (III) в хром (V):

$$(H_2O)_5Cr^{3+}-SO_4^{2-}-Mn^{2+}(H_2O)_5 \xrightarrow{O_3,(-H_2O)} \rightarrow (H_2O)_5Cr^{3+}-SO_4^{2-}-Mn^{2+}(H_2O)_4-OOO \rightarrow \rightarrow H_3CrO_4 + Mn(H_2O)_6^{2+} + H_2SO_4 + O_2 + H^+$$

У зв’язку з цим експериментальне й теоретичне вивчення біядерних аквакомплексів такого типу має важливе значення для з’ясування механізму окиснення аквакомплексів хрому (III) озоном.

Методом молекулярних орбіталей в теорії функціонала густини (DFT) з трьох-параметричним обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP [5, 6] нами проведені квантово-хімічні розрахунки молекулярних структур та енергетичних параметрів октаедричних аквакомплексів та біядерних аквакомплексів хрому (III), мангану (II,III) з сульфатним мостиковим лігандом. Метод функціонала густини DFT добре передає енергетику та структуру молекулярних сполук тому, що досить повно враховує електрону кореляцію [7].

Оптимізація геометричних параметрів молекулярних структур комплексів проведена з використанням ефективного потенціалу LANL2 для внутрішніх (остових) оболонок атомів перехідних елементів [8]. Для валентних орбіталей в розрахунках використаний розширений double-ξ базис DZ. Такий варіант розрахунків характеризується абревіатурою B3LYP/LANL2DZ і добре відтворює електроні терми іона перехідного металу [8]. Заряди атомів розраховувалися на основі аналізу електронної густини по Маллікену. Розрахунки проводилися з використанням квантово-хімічного програмного комплексу GAUSSIAN-92 [9].

Узагальнена оптимізована модель структур октаедричних аквакомплексів металів змінної валентності представлена на рис. 1., а розраховані геометричні параметри та повні енергії утворення – у табл. 1.

Оптимізована модель структур біядерних аквакомплексів з сульфатним мостиковим лігандом представлена на рис. 2, а розраховані геометричні па-

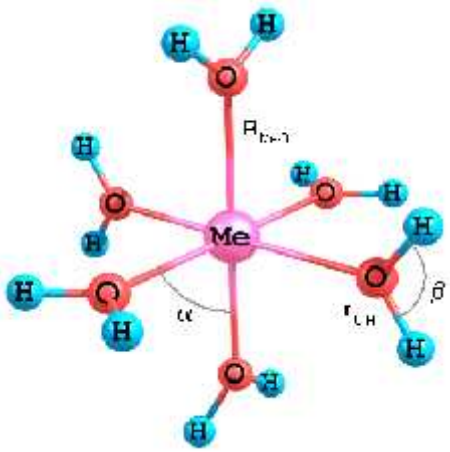

Рис. 1. Оптимізована модель структур октаедричних аквакомплексів металів змінної валентності

раметри та повні енергії утворення біядерних аквакомплексів Mn (II,III) та Cr (III) з сульфатним мостиковим лігандом – у табл. 2.

Таблиця 1

Розраховані геометричні параметри та повні енергії октаедричних аквакомплексів металів змінної валентності

Аквакомплекси	Повна енергія E_{total}, (ат. од.)	R_{Me-O}, (Å)	r_{O-H}, (Å)	α, (град)	β, (град)
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	-543,914836	2,00	0,99	90,0	110,3
$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$	-562,110725	2,19	0,98	90,0	110,5
$[Mn(H_2O)_6]^{3+}$	-561,476922	2,03	0,99	90,0	110,3

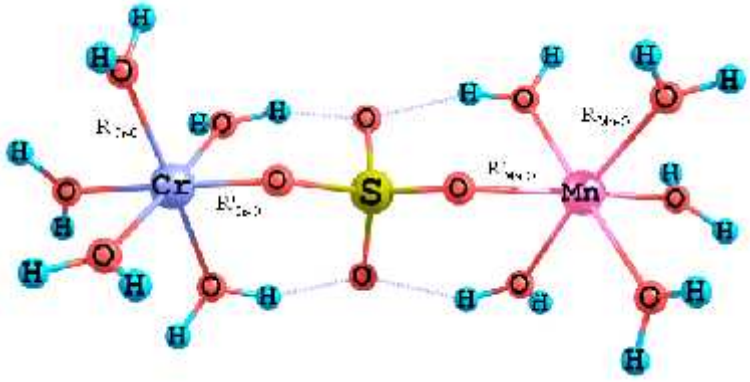

Рис. 2. Оптимізована модель структур біядерних аквакомплексів з сульфатним мостиковим лігандом

Для оцінки стійкості біядерних аквакомплексів розраховувалися коливальні частоти. Відсутність в коливальному спектрі негативних частот характеризує молекулярний стан як стаціонарний [10].

Таблиця 2

Розраховані геометричні параметри та повні енергії утворення біядерних аквакомплексів з сульфатним мостиковим лігандом

Біядерні аквакомплекси	Повна енергія E_{total}, (ат.од.)	R_{Cr-O}, (Å)	R'_{Cr-O}, (Å)	R_{Mn-O}, (Å)	R'_{Mn-O}, (Å)
$[(H_2O)_5Cr^{III} - SO_4 - Cr^{III}(H_2O)_5]^{4+}$	-1246,569317	2,01	1,97	-	-
$[(H_2O)_5Cr^{III} - SO_4 - Mn^{II}(H_2O)_5]^{3+}$	-1264,764189	2,02	1,89	2,19	2,26
$[(H_2O)_5Cr^{III} - SO_4 - Mn^{III}(H_2O)_5]^{4+}$	-1264,138959	2,01	1,96	2,06*	1,89

* Усереднена довжина зв'язку

Висновки. Методом DFT/B3LYP проведено квантово-хімічне дослідження структури аквакомплексів Cr (III) та Mn (II,III) та розраховані повні енергії їх утворення. В рамках уявлень про можливість утворення біядерних аквакомплексів різних металів, нами вперше методом DFT/B3LYP вивчена можливість утворення біядерних аквакомплексів Mn (II) та Mn (III) з Cr (III)

через сульфатний мостиковий ліганд. Стійкість комплексів такого типу підтверджується відсутністю негативних частот в розрахованому коливальному спектрі. Отримані дані можуть бути використані для трактовки механізму каталітичного окиснення Cr (III) озоном у присутності солей мангану.

Список літератури: 1. *Тюпало Н.Ф.* Реакции гетаренов с озоном (синтезы в ряду азинов и азолов, влияние растворителей и катализ): дис. … доктора хим. наук: 05.17.05. / Тюпало Николай Федорович. – Рубежное, 1987. – 360 с. **2**. Химия и технология редких и рассеянных элементов: сб. докладов Всесоюзного совещания / Ереванский университет. – Ереван: ЕУ, 1981. – С. 446 – 452. **3**. *Тюпало Н.Ф., Якоби В.А., Бернашевский Н.В., Верховец Г.Н.* О механизме каталитического окисления соединений трехвалентного хрома озоном // Укр. хим. журн. – 1977. – Т. 42. – № 6. – С. 628 – 632. **4**. *Бончев П.* Комплексообразование и каталитическая активность / Бончев П. – М.: Мир, 1975. – 272 с. **5**. *Becke A.D.* Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // Phys. Rev. – 1988. – A. 38. – P. 3098 – 3100. **6**. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* Development of the Colle-Salvetti carrelation-energy formula into a function of the electron density // Phys. Rev. – 1988. – B. 37. – P. 785 – 789. **7**. *Becke A. D.* Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98. – P. 5648 – 5652. **8**. *Hay P.J., Wadt W.R.* Ab initio effective core potential for molecular calculations // J. Chem. Phys. – 1985. – Vol. 82. – P. 270 – 310. **9**. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 92/DFT, Revision G.2 / Gaussian Inc. – Pittsburgh: PA, 1993. **10**. Компьютерная технология квантово-химических расчетов с помощью программного пакета “GAUSSIAN”: [метод. Пособие] / ред. проф. Кузнецов А.М]. – Казань: Казан. гос. технол. ун-т., 2003. – 88 с.

Надійшла до редколегії 03.05.08

УДК 666.6.

С.В. ЛИТОВЧЕНКО, канд. техн. наук, ХНУ ім. В.Н. Каразіна, м. Харків

ПАРАМЕТРИ УТВОРЕННЯ ФАЗ У ДИФУЗІЙНИХ СИЛІЦИДНИХ ПОКРИТТЯХ. ЗАДАЧА ТА КРАЙОВІ УМОВИ.

Сформульовано узагальнену задачу про формування багатошарових дифузійних силіцидних покриттів. Наведені рівняння для розрахунку таких параметрів утворення та перерозподілу фаз, як координати міжфазних границь та швидкості переміщення цих границь. Отримані крайові умови для цих рівнянь.

A generalised task on making multilayer diffusion silicide coatings is formulated. The equations to calculate parameters of phase formation and redistribution are given, e.g. co-ordinates of interphase boundaries and speed of these boundaries’ dislocation. The boundary conditions for these equations are found.